

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-007349

(43)Date of publication of application : 11.01.2000

(51)Int.Cl.

C03B 8/04

C03B 20/00

C03C 3/06

(21)Application number : 10-171746

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.1998

(72)Inventor : IKUTA YORISUKE

KIKUKAWA SHINYA

MASUI AKIO

SHIMODAIRA KENSHO

## (54) SYNTHETIC SILICA GLASS OPTICAL MEMBER AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject optical member suppressed from transmittance drop or fluorescence generation as a result of being irradiated with radiation or high-energy beams such as excimer laser by heat treatment, in a steam-contg. non-hydrogen atmosphere at a specific temperature or higher, of a porous silica glass form produced by flame hydrolysis of a glass-forming material.

SOLUTION: This optical member is obtained by heat treatment, in an atmosphere containing, in particular pref. . 10 vol.% of steam at . 200° C. Thereby, the aimed synthetic silica glass of low chlorine content can be afforded; because of little containing defective precursors contributing to absorption band when irradiated with laser beams, the objective optical member thus obtained is slight in transmittance drop and excellent in resistance to laser beams; furthermore, by bringing the hydrogen atom content of this optical member to .  $5 \times 10^{16}$  molecules/cm<sup>3</sup>, the laser beam resistance of this optical member is further improved; moreover, by bringing the OH group content distribution on the light transmission plane to . 50 ppm, the aimed uniform synthetic silica glass with slight refractive index variance can be afforded.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-7349

( P 2 0 0 0 - 7 3 4 9 A )

(43)公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 3 B 8/04

C 0 3 B 8/04

A 4G014

20/00

20/00

F 4G062

C 0 3 C 3/06

C 0 3 C 3/06

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平10-171746

(22)出願日

平成10年6月18日(1998.6.18)

(71)出願人

000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者

生田 順亮

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者

菊川 信也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者

増井 暁夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

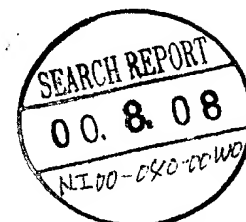
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 合成石英ガラス光学部材およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 エキシマレーザなどの高エネルギー光や放射線などの照射による透過率の低下や蛍光の発生のない合成石英ガラス光学部材を得る。

【解決手段】 ガラス形成原料を火炎加水分解させて形成される多孔質石英ガラス体を水蒸気を含んだ非水素雰囲気中で加熱処理する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】紫外線波長域のレーザ光を照射して使用される合成石英ガラス光学部材の製造方法であって、ガラス形成原料を火炎加水分解させて形成される多孔質石英ガラス体を水蒸気を含む非水素雰囲気中において200℃以上で加熱処理する工程を含むことを特徴とする合成石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項2】製造された合成石英ガラス光学部材のOH基含有量が800ppm以上であることを特徴とする請求項1記載の合成石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項3】製造された合成石英ガラス光学部材の塩素含有量が10ppm以下であることを特徴とする請求項1または2記載の合成石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項4】請求項1、2または3記載の方法で製造された合成石英ガラス光学部材を、水素ガス含有雰囲気下にて加熱処理して水素分子を $5 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上含有させる工程を含むことを特徴とする合成石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項5】石英ガラス中の水素分子含有量が $5 \times 10^{16}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上、OH基含有量が800ppm以上かつ光透過面におけるOH基含有量の分布が50ppm以下であり、塩素含有量が10ppm以下であることを特徴とする合成石英ガラス光学部材。

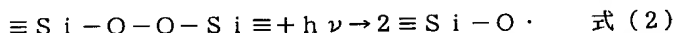
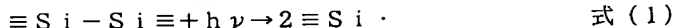
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

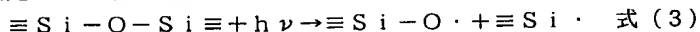
【発明の属する技術分野】本発明は、波長400nm以下の紫外線レーザ、特にKrFもしくはArFエキシマレーザを光源とする装置の光学部材およびその製造方法に関し、特にレンズ、窓部材、ミラー、プリズム、フィルタその他の紫外線を照射して用いる合成石英ガラス光学部材の製造方法に関する。

## 【0002】

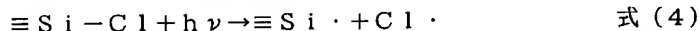
【従来の技術】合成石英ガラスは、近赤外から真空紫外域にわたる広範囲の波長域にわたって透明な材料であること、熱膨張係数が極めて小さく寸法安定性に優れてい



【0007】また前記欠陥以外にも、合成石英ガラスは石英結晶と比較して構造的に不安定な三員環および四員環のガラス組織を多く含み、レーザ照射により式(3)に示すようにこれらの不安定なケイ素と酸素との間の結



【0009】さらに前記欠陥以外にも、合成石英ガラス中には塩素などの不純物を含有するが、塩素は $\equiv \text{Si}-\text{Cl}$ として合成石英ガラス中に存在し、この結合が式



## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】常磁性欠陥の発生の問題を解決するための方法として種々の方法が検討されており、例えば、石英ガラス中に水素分子およびOH基を

ること、また、金属不純物をほとんど含有しておらず高純度であることなどの特徴を有しているため、従来のg線、i線を光源として用いた光学装置の光学部材には合成石英ガラスが主に用いられてきた。

【0003】近年、LSIの高集積化に伴い、ウエハ上に集積回路パターンを描画する光リソグラフィ技術において、より線幅の短い微細な描画技術が要求されており、これに対応するために露光光源の短波長化が進められてきている。すなわち、例えばリソグラフィ用ステッパの光源は、従来のg線(436nm)、i線(365nm)から進んで、KrFエキシマレーザ(248nm)、もしくはArFエキシマレーザ(193nm)が用いられようとしており、前記ステッパに用いられる光学部材には、190nm程度の短波長域までの光透過性、安定性、耐久性が要求される。

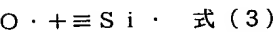
【0004】従来用いられている合成石英ガラスでは、たとえばKrF(波長248nm)やArF(波長193nm)などのエキシマレーザの高エネルギー光を照射すると、紫外線領域に新たな吸収帯を生じ、前記エキシマレーザを光源とした光学系を構築する際の光学部材としては問題があった。すなわち、前記レーザが長時間照射されると、いわゆるE'センターと呼ばれる略215nmの吸収バンドとNBOHC(非架橋酸素ラジカル)と呼ばれる略260nmの吸収バンドが生成され、透過率の低下、絶対屈折率の上昇、屈折率分布の変動、蛍光の発生などの原因になる。

【0005】これらの吸収帯が生成する機構は明確に解明されていないが、いくつかの機構が考えられており、 $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$ で表される酸素欠乏型欠陥や $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ で表される酸素過剰型欠陥による固有欠陥からレーザ照射により式(1)および式(2)に示すような光反応が生じ、常磁性欠陥を生成することが考えられる。

## 【0006】

合が切断され、前記常磁性欠陥を生成することに起因するのではないかと考えられている。

## 【0008】



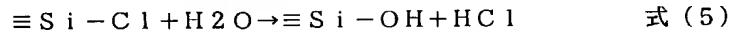
(4)のようにレーザ照射により切断され、前記常磁性欠陥が生成することも考えられている。

## 【0010】

含有させる方法が提案されている。水素やOH基がどのような機構により耐レーザ性を向上させるのかは明確ではないが、水素分子およびOH基はレーザ照射により酸素欠乏型欠陥や酸素過剰型欠陥が開裂し生じた $\equiv \text{Si} \cdot$

や $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ などの常磁性欠陥を修復するはたらきがあると考えられている。例えば、特開平3-88742では、合成石英ガラス中に水素分子を $5\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上含有しかつOH基を100ppm以上含有させることにより、耐紫外線レーザ性を高める方法が開示されている。

【0012】しかし、特開平3-88742では、OH基を300ppm以上含有させる実施例も記載されているが、これらは全ていわゆるダイレクト法によるものである。ダイレクト法においては、ガラス形成原料を火炎加水分解させて直接石英ガラス化し、多孔質石英ガラス体を経ないため、塩素が比較的大量(数十ppm以上)に含有されてしまう。塩素は、前記理由により耐レーザ性に悪影響を与えるだけでなく、石英ガラスの屈折率に影響するため、均質な石英ガラスを得る観点では、塩素を大量に含有することは望ましくない。この問題を解決



【0015】従って本発明は、紫外線波長域のレーザ光を照射して使用される合成石英ガラス光学部材の製造方法であって、ガラス形成原料を火炎加水分解させて形成される多孔質石英ガラス体を水蒸気を含んだ非水素雰囲気中において200℃以上で加熱処理する工程を含むことを特徴とする合成石英ガラス光学部材の製造方法である。

【0016】さらに本発明は、前記方法により製造された合成石英ガラス光学部材を、加熱成形および光学徐冷後に、水素ガスを10体積%以上含有する雰囲気下にて300~600℃の温度にて加熱処理して水素分子を $5\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上含有させる工程を含むことを特徴とする合成石英ガラス光学部材の製造方法である。

【0017】さらに本発明は、紫外線波長域のレーザ光を照射して使用される合成石英ガラス光学部材であって、石英ガラス中の水素分子含有量が $5\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上、OH基含有量が800ppm以上かつOH基含有量の分布が50ppm以下であり、塩素含有量が10ppm以下であることを特徴とする合成石英ガラス光学部材を提供する。

【0018】

【発明の実施の態様】本発明において、ガラス形成原料はガス化が可能な原料であれば限定されない。 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ 、等の塩化物、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiHF}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ 、等のフッ化物、 $\text{SiI}_4$ 、等のヨウ化物、等のハロゲン化ケイ素化合物が、作業性やコストの面から好ましい。

【0019】本発明において、水蒸気を含んだ雰囲気中において加熱処理する温度は200℃以上であるが好ましくは600℃以上、より好ましくは1400℃以上にして同時に多孔質石英ガラス体を透明ガラス化する。この際、水蒸気の導入を確実にを行うために、水蒸気は5体

する手段として、例えば特開平8-40736において、原料にアルコキシシランを用い、ダイレクト法により塩素含有量が1ppm以下の石英ガラスを製造する方法が開示されているが、アルコキシシランは四塩化ケイ素に比べて高価であり、製造コストが高くなるという問題点がある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる問題を解決するため鋭意研究を行った結果、石英ガラスの前駆体である多孔質石英ガラス体を水蒸気を含んだ非水素雰囲気下において高温で加熱処理すれば、次式(5)に従って塩素含有量が低減され、さらに水蒸気含有雰囲気下でガラス化すれば耐レーザ性改善に効果のあるOH基を高濃度に含有した石英ガラスを得ることができる。

【0014】

積%、特に10体積%以上の雰囲気中で加熱するのがよい。また、この観点で雰囲気的全圧は1気圧以上であることが好ましい。

【0020】本発明によれば、塩素含有量の少ない合成石英ガラスを製造することができ、レーザ照射時に吸収帯となる欠陥前駆体が少ないために、透過率低下の少ない耐レーザ性に優れた光学部材が得られる。また水素分子含有量を $5\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上にするによりさらに耐レーザ性に優れた光学部材が得られる。

【0021】さらに本発明においてOH基を高濃度に含有させれば、不安定な三員環構造や四員環構造も低減することができ、透過率低下がさらに少なく耐レーザ性が非常に優れた光学部材を得ることができる。また光透過面におけるOH基含有量の分布を50ppm以下とすることにより、屈折率変動の少ない均質な合成石英ガラスを得ることができ、本発明の合成石英ガラス光学部材をたとえばレンズ等に用いた場合優れた結像性能を発揮する。光透過面におけるOH基含有量の分布を50ppm以下とすることにより、屈折率変動の少ない均質な合成石英ガラス光学部材を得ることができる。ここで、光透過面におけるOH基含有量の分布とは、レーザ光照射面におけるOH基含有量の最大値と最小値の差である。

【0022】本発明において、水素含有雰囲気下での熱処理温度は、300~600℃が好ましい。600℃より温度が高いと、水素処理時に $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ や $\equiv\text{Si}-\text{H}$ などの還元型欠陥が生じ、耐レーザ性が悪化する。また300℃より温度が低いと、石英ガラス内の水素分子の拡散が遅く、十分な量の水素分子を含有させるために必要な処理時間が長くなりすぎるため、生産性が悪化する。

【0023】また本発明における合成石英ガラスは、ステッパレンズその他の光学部材として用いるために、光学部材として必要な光学特性を与えるための均質化、成

形、およびアニールなどの各熱処理を行う必要がある。これらの熱処理には800~1800℃の高温を要する。水素分子を含有した石英ガラスを高温で加熱処理すると前記の還元型欠陥が生成するため、前記水素処理工程は光学的熱処理工程の後に行った方がよい。

【0024】

【実施例】以下、本発明の詳細についてさらに実施例により説明するが、本発明は当然のことながらこれら実施例により限定されるものではない。

【0025】(例1) 公知の方法により、 $\text{SiCl}_4$ を酸素水素炎中で加熱加水分解させて形成された直径35cm、長さ100cmの多孔質石英ガラス体を室温で雰囲気制御可能な電気炉に設置した。Heを9.2リットル/分で、また水蒸気を0.8リットル/分で流しながら20℃/分の速さで1200℃まで昇温し1200℃で2時間保持した後、Heのみを10リットル/分の流量で流しながら1450℃まで昇温し、この温度で10時間保持した。こうして得られた透明石英ガラスを、カーボン製発熱体を有する電気炉内で、軟化点以上の1750℃に加熱して自重変形を行わせ、250×250×120mmのブロック形状に成形した。引き続き、電気炉内に成形ブロックをセットしたまま電気炉の温度を1200℃まで降温させ、以後30℃/hrの冷却速度で徐冷を行い、炉内温度が1000℃になったところで給電を停止し炉内放冷した。

【0026】(例2、10、11) ヘリウムを9.2リットル/分、水蒸気を0.8リットル/分の流量で流しながら1450℃まで昇温し、この温度で10時間保持する以外は、例1と同様の方法により合成石英ガラスを作製した。得られた合成石英ガラスについて、下記評価6で述べる方法により屈折率分布を測定し、屈折率分布の大きさの違いによりグループ分けした。最も分布の小さなものを例2、次に小さなものを例10、最も大きなものを例11、とした。

【0027】(例3) Heをリットル8.8リットル/分、水蒸気を1.2リットル/分の流量で流しながら1450℃まで昇温し、この温度で10時間保持する以外は、例1と同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0028】(例4) 例1と同様の方法により得られた250×250×120mmの合成石英ガラス体の中心部より、250×250×30mmの石英ガラスブロックを切り出し、そのブロックを水素10atm、500℃の雰囲気下にセットして、240時間保持することにより水素を含有させた。

【0029】(例5) 例2と同様の方法により得られた250×250×120mmの合成石英ガラス体の中心部より、250×250×30mmの石英ガラスブロックを切り出し、そのブロックを水素10atm、500℃の雰囲気下にセットして、240時間保持することにより水素を含有させた。

より水素を含有させた。

【0030】(例6) 例3と同様の方法により得られた250×250×120mmの合成石英ガラス体の中心部より、250×250×30mmの石英ガラスブロックを切り出し、そのブロックを水素10atm、500℃の雰囲気下にセットして、240時間保持することにより水素を含有させた。

【0031】(例7) 例3と同様の方法により得られた250×250×120mmの合成石英ガラス体の中心部より、250×250×30mmの石英ガラスブロックを切り出し、そのブロックを水素1atm、500℃の雰囲気下にセットして、240時間保持することにより水素を含有させた。

【0032】(例8) 例3と同様の方法により得られた250×250×120mmの合成石英ガラス体の中心部より、250×250×30mmの石英ガラスブロックを切り出し、そのブロックを水素0.5atm、ヘリウム0.5atm、500℃の雰囲気下にセットして、240時間保持することにより水素を含有させた。

【0033】(例9) Heを10リットル/分流量で流しながら1450℃まで昇温し、この温度で10時間保持する以外は、例1と同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0034】(評価) こうして得られた石英ガラスブロックの中心部より、20mm×20mm×1mmの酸素含有量測定用サンプル、300mmφ×50mmの屈折率分布測定用サンプルおよび60mmφ×30mmのその他評価用サンプルを切り出し、研磨加工後、それぞれ以下の評価を行った。

【0035】[評価1] 赤外分光光度計による測定を行い、2.7μm波長での吸収ピークからOH基含有量(ppm)を求めた(J. P. Williams et al., Ceramic Bulletin, 55(5), PP. 524~, 1976)。

【0036】[評価2] ラマン分光測定を行い、レーザラマンスペクトルの4135cm<sup>-1</sup>の散乱ピークにより検出した強度I<sub>4135</sub>とケイ素と酸素との間の基本振動である800cm<sup>-1</sup>の散乱ピークの強度I<sub>800</sub>との強度比(=I<sub>4135</sub>/I<sub>800</sub>)より、水素分子含有量[分子/cm<sup>3</sup>]を求めた(V. S. Khotimchenko, et al., Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, Vol. 46, No. 6, PP. 987~997, 1986)。なお本法による検出限界は5×10<sup>16</sup>分子/cm<sup>3</sup>である。

【0037】[評価3] CrのKα線を用いた蛍光X線分析を行い、塩素の特性X線強度を測定することにより、石英ガラス中の塩素含有量を求めた。なお本法による検出限界は5ppmである。

【0038】[評価4] ラマン分光測定を行い、得られたレーザラマンスペクトルの495cm<sup>-1</sup>散乱ピーク強

度 ( $I_{495}$ ) および  $606\text{ cm}^{-1}$  散乱ピーク強度 ( $I_{606}$ ) とケイ素と酸素との何らかの骨格振動に基づく  $440\text{ cm}^{-1}$  散乱ピーク強度 ( $I_{440}$ ) との強度比  $R_{495}$  ( $= I_{495} / I_{440}$ ) および  $R_{606}$  ( $= I_{606} / I_{440}$ ) を求め、不安定な三員環構造および四員環構造の濃度を評価した。

【0039】 [評価5] ArFエキシマレーザを  $100\text{ mJ/cm}^2$  / Pulse,  $100\text{ Hz}$ ,  $1 \times 10^6\text{ s}$  hot s 照射し、照射前後での  $193\text{ nm}$  透過率変化  $\Delta T_{193}$  ( $\%/cm$ ) を評価した。ここで、 $\Delta T_{193}$  はサンプル厚さ  $1\text{ cm}$  の場合に換算した値である。

【0040】 [評価6] フィゾー干渉計を用いたオイル

(表1)

|     | 評価1   | 評価2                  | 評価3   | 評価4       |           | 評価5              | 評価6                  |          |
|-----|-------|----------------------|-------|-----------|-----------|------------------|----------------------|----------|
|     | OH含有量 | 水素分子含有量              | 塩素含有量 | $R_{495}$ | $R_{606}$ | $\Delta T_{193}$ | 屈折率分布                | OH含有量の分布 |
| 例1  | 390   | ND                   | ND    | 0.574     | 0.135     | 2.35             | -                    | -        |
| 例2  | 820   | ND                   | ND    | 0.523     | 0.113     | 2.13             | $2.8 \times 10^{-4}$ | 30       |
| 例3  | 1100  | ND                   | ND    | 0.518     | 0.100     | 1.94             | -                    | -        |
| 例4  | 380   | $1.2 \times 10^{14}$ | ND    | 0.558     | 0.132     | 0.92             | -                    | -        |
| 例5  | 810   | $1.1 \times 10^{13}$ | ND    | 0.521     | 0.120     | 0.53             | -                    | -        |
| 例6  | 1100  | $1.1 \times 10^{14}$ | ND    | 0.515     | 0.103     | 0.24             | -                    | -        |
| 例7  | 1100  | $1.0 \times 10^{17}$ | ND    | 0.523     | 0.118     | 0.59             | -                    | -        |
| 例8  | 1100  | $5.0 \times 10^{14}$ | ND    | 0.518     | 0.122     | 1.20             | -                    | -        |
| 例9  | 190   | ND                   | 12    | 0.621     | 0.148     | 5.90             | -                    | -        |
| 例10 | 808   | ND                   | ND    | -         | -         | 2.15             | $4.5 \times 10^{-4}$ | 42       |
| 例11 | 810   | ND                   | ND    | -         | -         | 2.21             | $9.8 \times 10^{-4}$ | 115      |

オンプレート法により、He-Neレーザを使用して屈折率分布を測定した。次に屈折率分布測定用サンプルから  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  のOH基含有量測定用サンプルを異なる場所8ヶ所から切り出し、評価1と同様の方法でOH基含有量を測定した。得られたOH基含有量の最大値と最小値の差 (ppm) が、OH基含有量の分布である。各評価の結果を表1に示す。NDは検出限界以下であることを示す。例9は比較例であり、塩素が  $10\text{ ppm}$  を超えるとともに、不安定な三員環、四員環構造が多く含有されている。

【0041】

【表1】

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、エキシマレーザなどの高エネルギー光や放射線などの照射による透過率の低下

や蛍光の発生のない合成石英ガラス光学部材が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 下平 憲昭

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G014 AH21

4G062 AA04 BB02 DA08 DB01 DC01  
DD01 DE01 DF01 EA01 EA10  
EB01 EC01 ED01 EE01 EF01  
EG01 FA01 FA10 FB01 FC01  
FD01 FE01 FF01 FG01 FH01  
FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10  
GB01 GC01 GD01 GE01 HH01  
HH03 HH05 HH07 HH09 HH11  
HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01  
JJ03 JJ05 JJ06 JJ07 JJ10  
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10  
MM02 NN16